

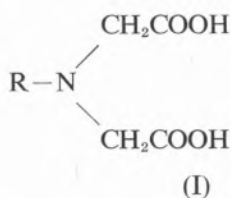


QUELATOS DO IÃO URANILO COM ÁCIDOS POLIAMINOCARBOXÍLICOS⁽¹⁾

Com vários ligandos análogos do ácido alquiliminodiacético(I), diamino-alcanotetracético(II) e diamino-etanodiacético(III) verifica-se que as constantes de estabilidade dos quelatos do ião uranilo variam linearmente com a força básica dos ligandos. Evidencia-se o comportamento irregular de alguns daqueles compostos que interpretamos em termos da sua estrutura. Por meio de titulações a várias temperaturas determinaram-se ainda os parâmetros termodinâmicos das reacções de complexação, verificando-se a maior afinidade do urânio pelo oxigénio, relativamente ao azoto e confirmando-se o elevado grau de hidratação daquele ião em solução aquosa. Todos os complexos estudados sofrem reacções de olação, excepto os formados com os ligandos do tipo III, tendo-se determinado as constantes de estabilidade das espécies diméricas e poliméricas formadas. Os resultados obtidos podem ser interpretados satisfatoriamente em termos de uma coordenação em bipirâmide pentagonal para o urânio.

O ião uranilo forma quelatos bastante estáveis com ácidos poliaminocarboxílicos (complexonas) devido à grande afinidade química do urânio para ligandos com átomos doadores oxigenados, embora a linearidade do grupo $O \equiv U \equiv O^{2+}$ restrinja as possibilidades coordenativas dos ligandos.

Com o propósito de verificar quais as características dos ligandos que influenciam mais pronunciadamente a estabilidade dos complexos com o ião uranilo, estudámos os resultados obtidos com quinze compostos dos tipos I, II e III, que a seguir indicaremos, alguns de origem comercial e outros sintetizados no nosso laboratório a partir das aminas correspondentes (1, 2 e 3).



R=H — ácido iminodiacético (IMDA)

R=CH₃ — ácido metiliminodiacético (MIMDA)

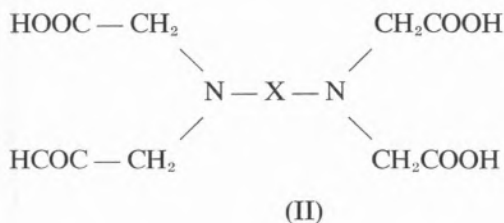
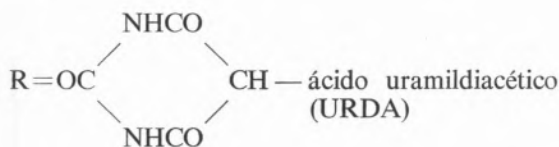
R=HOOC—CH₂ — ácido nitrilotri-acético (NITA)

R=HOCH₂CH₂ — ácido hidroxietiliminodiacético (HIMDA)

R=C₆H₅ — ácido feniliminodiacético (FIMDA)

R=C₅H₅NCH₂ — ácido piridinometiliminodiacético (PMIMDA)

R=C₆H₄ (COOH) — ácido antranildiacético (ANDA)



⁽¹⁾ Trabalho apresentado ao XXIX Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências, realizado em Lisboa, de 31 de Março a 4 de Abril de 1970.

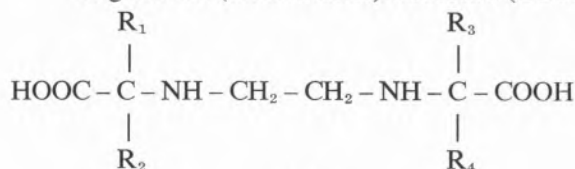
$X = -(CH_2)_2$ — ácido diaminoetanotetracético,
mais vulgarmente ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)

$X = -(CH_2)_3$ — ácido diaminopropanotetracético (PDTA)

$X = -(CH_2)_6$ — ácido diaminohexanotetracético (HDTA)

$X = -(C_6H_{10})$ — ácido transdiaminociclohexanotetracético (DCTA)

$X = -(CH_2)_2-O(CH_2)_2-O-(CH_2)_2$ — ácido etilenoglicol-bis-(aminoetiléter)tetracético (EGTA)



(III)

$R_1, R_3 = H$ } ácido etilenodiamino N N' dimetil-acético (EDDA)
 $R_2, R_4 = H$ }

$R_1, R_3 = H$ } ácido etilenodiamino N, N' dimetil-acético (EDDMA)
 $R_2, R_4 = CH_3$ }

Para cinco destes ligandos (4, 5, 6) já se conheciam os valores das constantes de estabilidade dos quelatos formados com o ião urânio, mas repetimos as determinações pois que em alguns casos não se tinham considerado todos os equilíbrios possíveis em solução.

Utilizámos sempre uma técnica potenciométrica descrita nos nossos trabalhos publicados anteriormente (7) e as constantes de estabilidade dos quelatos formados foram determinadas por métodos matemáticos adequados para cada caso e também já descritos nos nossos trabalhos (2, 3 e 8). Os resultados obtidos evidenciam uma relação linear entre as constantes de formação das espécies de fórmula $UO_2(H_2O)L$ para os ligandos do tipo I e das espécies $UO_2(H_2O)HL$ para os do tipo II e a força básica dos ligandos respectivos medida pelo valor de pK_n referente à ionização do grupo $>NH^+$ — como se indica na fig. 1. A equação que melhor traduz os resultados foi determinada pelo método dos mínimos quadrados e é a seguinte:

$$\log K_{ML} = 1,19 pK_n - 1,87$$

M representa o ião urânio e L a espécie ionizada das complexonas: omitimos sempre as cargas para maior simplicidade da escrita.

Verificámos assim que os substituintes R das complexonas do tipo I não têm influência na ligação embora por vezes contenham átomos potencialmente doadores como no caso dos ácidos antranil-diácético, piridinometiliminodiácético e uramildiacético; concluimos portanto que essas complexonas se comportam como ligandos tridentados, o que é explicável atendendo à geometria do ião urânio que só dispõe de posições de coordenação no seu plano equatorial.

Os ligandos do tipo III estudados têm um comportamento irregular (fig. 1) e a discrepância resulta sem dúvida da possibilidade de se comportarem como tetradentados em virtude da sua estrutura particular, o que é confirmado adiante.

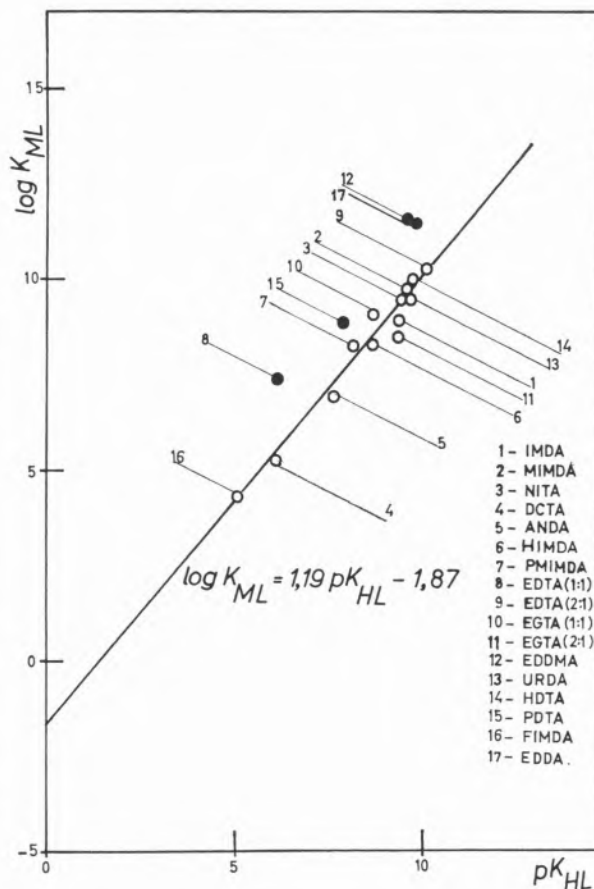


Fig. 1 — Relação entre as constantes de estabilidade dos quelatos do ião urânio e a basicidade das complexonas correspondentes.

Os complexos do tipo $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{HL}$ de urânio e os aniões dos ácidos diaminoetanotetracético e diaminopropanotetracético respectivamente também não obedecem à correlação ao contrário dos quelatos do mesmo tipo formados com os aniões dos ácidos transdiaminociclohexanotetracético e diaminohexanotetracético; isto indica que os valores anormalmente elevados das constantes de formação das duas primeiras espécies estão relacionadas com a maior proximidade dos átomos de azoto na molécula dos ligandos. Neste caso não é tão fácil admitir uma estrutura para o complexo de urânio formado que explique a discrepância observada tanto mais que os ligandos não podem actuar como tetradentados no sentido vulgar do termo, como se verifica pelas curvas de neutralização e pelo estudo dos modelos moleculares. Assim, a única explicação que podemos propor baseia-se na formação de uma ligação de hidrogénio intramolecular entre o átomo de azoto não coordenado da complexona e um dos átomos de oxigénio do grupo urânio (fig. 2) que justifica o menor desvio encontrado para o complexo de diaminopropanotetracético em relação ao formado com etilenodiaminotetracético. Também o comportamento normal do complexo do ácido diaminohexanotetracético apoia a hipótese proposta.

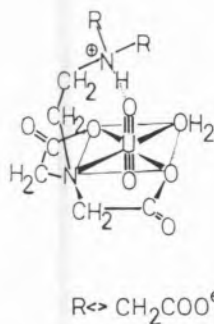


Fig. 2 — Ligação de hidrogénio no complexo $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{HL}^-$ de urânio e EDTA.

O complexo formado com o ião urânio e o anião do ácido transdiaminociclohexanotetracético tem também uma constante de estabilidade prevista teoricamente devida ao impedimento esterequímico resultante da posição trans dos seus átomos

de azoto relativamente ao grupo ciclohexano (tabela I) que impede a formação da ligação de hidrogénio acima referida.

Tabela I

Comparação de $\log K_{\text{MHL}}$ para os complexos de urânio com EDTA, PDTA, HDTA e DCTA
 $t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ $\mu = 0,1 \text{ M (KNO}_3\text{)}$

Ligando	$\text{pK}_{\text{H}_2\text{L}}^{\text{H}}$	$\log K_{\text{MHL}}^{\text{exp. al}}$	$\log K_{\text{MHL}}^{\text{calc.}}$	Δ
EDTA	6,18	7,40	5,48	+ 1,92
PDTA	7,88	8,94	7,51	+ 1,43
HDTA	9,75	9,26	9,73	+ 0,23
DCTA	6,12	5,27	5,41	- 0,14

Por meio de titulações a várias temperaturas entre 20 e 40°C determinámos as variações de entropia e entalpia das reacções de complexação entre o ião urânio e os aniões dos ácidos metiliminodiacético, N-hidroxi-etiliminodiacético, etilenodiaminotetracético, etilenoglicol-bis-(aminoetiléter)tetracético e etilenodiamino N, N' diacético, respectivamente, utilizando a expressão:

$$-2,303 \text{ RT } \log K_{\text{ML}} = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

sendo R a constante dos gases perfeitos e T a temperatura absoluta (9).

A razão da escolha destes ligandos entre os ácidos poliaminocarboxílicos estudados e já enumerados torna-se evidente ao examinar as fórmulas dos cinco compostos pois os ácidos etilenodiaminotetracético e etilenoglicol-bis-(aminoetiléter)tetracético correspondem sob o ponto de vista estrutural a duas vezes os ácidos metiliminodiacético e N-hidroxi-etiliminodiacético. O ácido etilenodiamino, N, N' diacético foi escolhido por ser um composto do tipo III e por ser semelhante ao correspondente tetracético embora forme complexos mais estáveis com o ião urânio que o formado com este último ligando devido a ter uma estrutura mais adequada para aquele ião central.

Na Tabela II encontram-se os valores das variações de energia livre, entalpia e entropia relativas à formação de complexos de urânio e os ácidos poliaminocarboxílicos referidos o que mostra que as variações de entalpia são desfavoráveis e a formação de complexos é principalmente devida às variações de entropia altamente favoráveis.

Tabela II

Variações de energia livre de Gibbs, entalpia e entropia relativa à formação de complexos de urânio e ácidos poliaminocarboxílicos $t = 25^\circ\text{C}$

Ligando	Complexo	ΔG° Kcal/mole	ΔH° Kcal/mole	ΔS° c.u./mole
MIMDA	ML	-13,2	1,0	48
HIMDA	ML	-11,4	2,2	46
EDTA	MHL	-10,1	3,2	45
EGTA	MHL	-13,0	2,4	51
EDDA	ML	-15,6	1,5	57

Também no caso dos complexos de aniões de ácidos poliaminocarboxílicos com iões dos metais alcalino-terrosos e lantanídeos respectivamente, as variações de entropia é que determinam o mecanismo da sua formação e o mesmo era de esperar verificar-se para o urânio (VI) dado que o ião urânio se comporta como elemento do grupo A segundo SCHWARZENBACH (10) embora em certos casos esta inclusão, não se possa aceitar sem retrições.

O valor positivo de ΔH° resulta da preferência que o urânio apresenta para se coordenar a átomos de oxigénio relativamente aos de azoto o que torna a substituição de moléculas de água por grupos iminodiacetato desfavorável, muito embora alguns átomos doadores possuam carga, e é tanto mais desfavorável quanto menos básica for a complexona estudada.

As variações de entropia positivas são devidas essencialmente ao aumento do número de partículas em solução e são aproximadamente iguais para os ligandos metiliminodiacetato, N-hidroxi-etiliminodiacetato e etilenodiaminotetracetato devido ao seu comportamento tridentado. Para o ligando etilenodiamino, N, N', diacetato a variação de entropia relativa à formação do quelato com o ião urânio é, mais favorável, devido ao seu comportamento tetradentado, enquanto que o valor ligeiramente mais elevado para o complexo com o anião do ácido etilenoglicol-bis-(aminoetiléter)tetracético pode significar que o ligando esteja também a actuar como formalmente tetradentado, embora não seja possível antever a natureza exacta da interacção.

Verifica-se que o valor da variação de entropia para a reacção de complexação do ião urânio e o ácido metiliminodiacético é quase duas vezes supe-

rior aos valores respectivos obtidos na formação dos complexos do mesmo ligando com os iões alcalino-terrosos (Sr^{2+} , Mg^{2+}) embora em qualquer dos casos o ligando esteja a actuar como tridentado. Os valores encontrados para os complexos de urânio com os aniões dos ácidos etilenodiamino tetracético e etilenoglicol-bis-(aminoetiléter)tetracético completam estas observações; na verdade as variações de entropia relativas à formação dos complexos de urânio são superiores às encontradas para os iões alcalino-terrosos de grande raio iónico e são comparáveis com os valores obtidos para iões pequenos como o magnésio, de carga muito elevada como o ião lantânio (III) ou outros iões metálicos dos grupos B e C (Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}), isto não obstante terem todos estes iões maiores possibilidades coordenativas relativas a estes ligandos. A razão para este comportamento inesperado é provavelmente devida ao facto de o ião urânio se apresentar altamente hidratado em solução aquosa, o que à primeira vista não parece muito provável devido a tratar-se de um ião de grande raio iónico e de carga positiva não muito elevada (+2).

Há no entanto a possibilidade de coordenação de moléculas de água no plano equatorial do ião urânio devido à elevada carga nuclear efectiva do urânio neste plano e à disponibilidade de orbitais para aceitar electrões, e não é de pôr de parte a formação de ligações de hidrogénio entre estas moléculas e os átomos de oxigénio do ião urânio. Focaremos agora a formação de complexos polinucleares resultantes de reacções de olação das espécies simples atrás indicadas e para este estudo escolhemos os cinco ligandos referidos anteriormente para o estudo termodinâmico pelas razões já apresentadas.

Usámos a técnica potenciométrica habitual mas mantivemos a força iónica 1,00 M e não 0,100 M em nitrato de potássio dado que no estudo de complexos polinucleares é necessário variar as concentrações do ligando e do ião urânio ($5,0 \times 10^{-4}$ a $5,0 \times 10^{-3}$ M) embora mantendo as proporções relativas de 1:1 e 1:2, o que não pode causar alterações relativamente apreciáveis no valor da força iónica. Na fig. 3 apresentam-se a título de exemplo as curvas de formação (n_H , pH)_B da espécie $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{HL}$ para etilenodiaminatetracetato, obtidas para diferentes valores da concentração total de urânio, que provam a existência de espé-

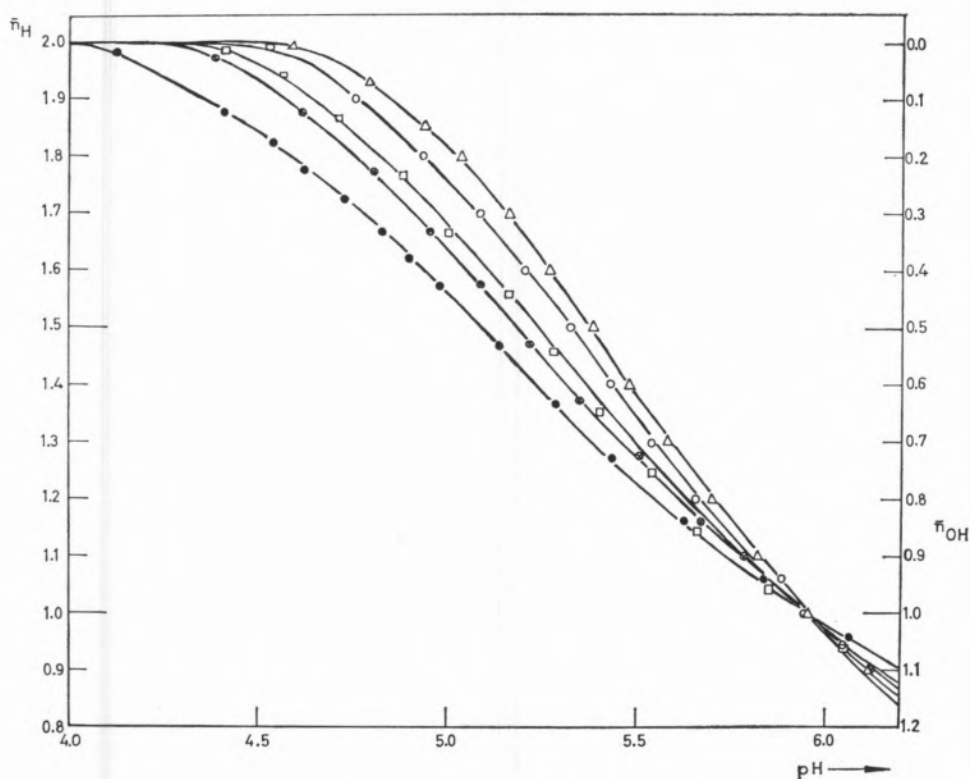


Fig. 3 — Curvas de formação do complexo $UO_2(H_2O)HL^-$ de urânio e EDTA, concentração inicial do complexo B.

cies polinucleares e permitem determinar os valores das constantes de formação das espécies resultantes das reacções de olação. Para o complexo com o EDTA ionizam-se dois átomos de hidrogénio, um proveniente de uma molécula de água e o outro ligado ao átomo de azoto não coordenado da complexona enquanto que para o complexo idêntico obtido com o anião do ácido etilenoglicol-bis(aminoetiléter)teracético se ioniza apenas um átomo de hidrogénio proveniente de uma molécula de água, mas os dímeros formados são análogos. As curvas de formação apresentadas na fig. 3 cruzam-se no ponto $\bar{n}_H = 1$ o que prova a existência de uma só espécie polinuclear $H_P B_Q$ em que $P/Q = 1$, verificando-se um caso semelhante para os complexos de urânio e os outros ligandos estudados com excepção do ácido etilenodiamino N,N'

diacetato a cujo comportamento nos referiremos mais adiante. Assim admitimos para o ligando etilenodiaminotetracetato a formação das espécies $(UO_2)_2(OH)_2H_2L_2$, $UO_2(H_2O)HL$, $UO_2(OH)HL$ e os seus produtos de ionização e calculámos os valores das constantes de estabilidade dos vários complexos pelo método das «curvas normalizadas» de ROSSOTTI e ROSSOTTI (11) e SILLÉN (12). Obtivemos uma boa concordância entre os pontos experimentais ($\log B$, $\log [H]_{\bar{n}_H}$) e as curvas teóricas normalizadas ($\log B$, $\log [H]_{\bar{n}_H}$) em que B e $[H]$ são as variáveis normalizadas e B é a concentração total do ião urânio o que prova a existência das espécies admitidas tal como se verifica na fig. 4.

A posição de melhor sobreposição indicada permite determinar as constantes de ionização da espécie

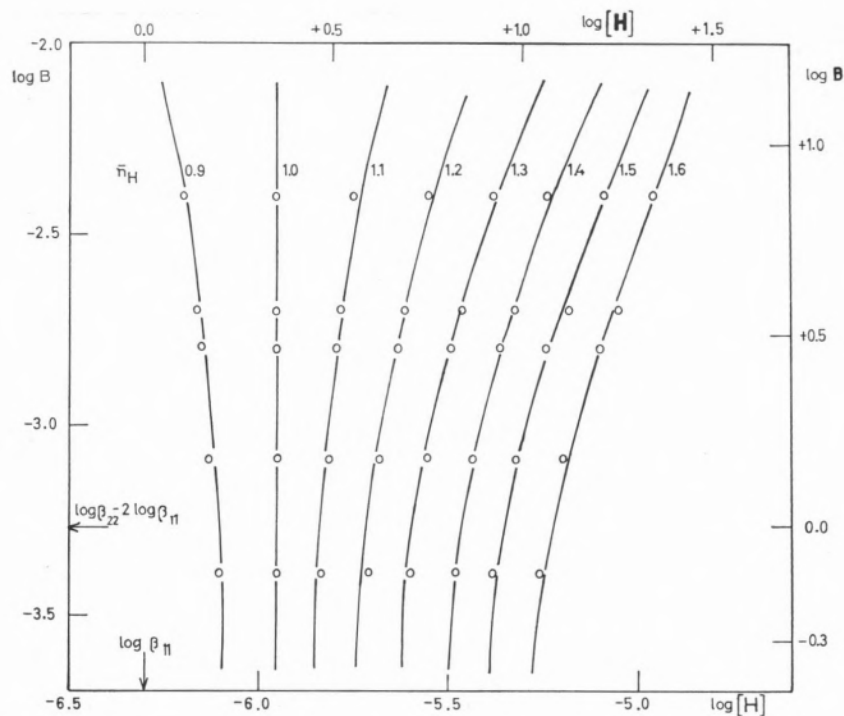
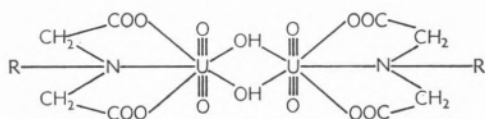
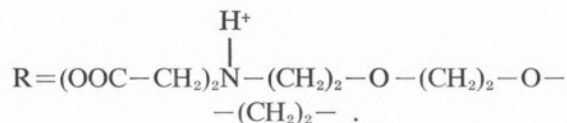


Fig. 4 — Olação do complexo $UO_2(H_2O)HL^-$ de urânio e EDTA; pontos experimentais ($\log B$, $\log [H]$) sobrepostos nas curvas teóricas normalizadas ($\log B$, $\log [H]$) para vários valores de n_H .

$UO_2(H_2O)HL$ e as constantes de formação dos complexos polinucleares obtidos que são dímeros da fórmula:

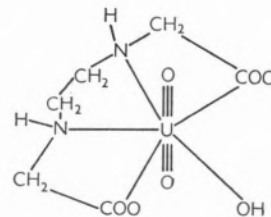


Este facto verifica-se também para os ligandos provenientes do ácido metiliminodiacético, hidroxietiliminodiacético e etilenoglicol-bis-(aminoetiléter)tetracético sendo os valores de R respectivamente $R=CH_3-$, $R=HO-CH_2-CH_2-$ e



Para o complexo $UO_2(H_2O)L$ de etilenodiamino, N,N' , diacetato ioniza-se um átomo de hidrogénio mas as curvas de formação $(\bar{n}_H, pH)_B$ são coinci-

des para os vários valores de concentração total do ião urânio o que mostra que não se formam espécies polinucleares. Como o ligando actua como tetradentado a espécie formada é muito provavelmente a seguinte:



o que é confirmado pelos resultados obtidos nos cálculos.

Para os ligandos etilenodiaminotetracetato e etilenoglicol-bis-(aminoetiléter)tetracetato estudámos também misturas 2:1 metal/ligando tendo verificado que em qualquer dos casos as curvas de formação $(\bar{n}_H, pH)_B$ têm a mesma forma dentro dos erros experimentais; embora deslocadas em relação ao eixo das abcissas. O espaçamento

$\Delta \log [H]$ entre duas curvas de formação é proporcional a $\Delta \log B$ e representando graficamente $\log B$ em função de $\log [H]$ para vários valores da função de formação \bar{n}_H obtivemos uma família de rectas paralelas de coeficiente angular igual a 2. Nestas condições pode escrever-se

$$\left(\frac{\partial \log B}{\partial \log [H]} \right)_{\bar{n}_H} = 2$$

Pode, portanto, admitir-se um mecanismo «cerne+elos»⁽¹⁾ (13,14) em que a fórmula geral $[UO_2]_2(OH)_t L_n \cdot (OH)_r \cdot 2H_2O$ se reduz a $(UO_2)_2 L [(UO_2)_2(OH)_2 L]_{n-1} \cdot 2H_2O$ pois os valores dos parâmetros r e t são $r = -t = -2$, com limites de n de 1 até ∞ .

Quer isto dizer que se formam cadeias poliméricas lineares de dimensões variáveis podendo ir teoricamente até ∞ o número de «elos» —

$(UO_2)_2(OH)_2 L$ — que constituem o polímero, muito embora a possibilidade de se formarem cadeias muito longas seja reduzida.

As constantes de formação correspondentes a este mecanismo de reacções repetidas podem calcular-se por um método de comparação (14) entre as curvas teóricas baseadas na hipótese admitida

$$y = f(x) \text{ e os pontos experimentais } y = \frac{\bar{n}_H}{2}$$

$x = \log B - 2 \log [H]$. Na fig. 5 apresenta-se esta comparação para o caso do ligando etilenodiaminotetra-acetato tendo-se observado um caso idêntico para o etilenoglicol-bis-(aminoetiléter)tetracetato e a coincidência das curvas teóricas e experimentais sobrepostas em toda a gama de pH estudado mostra que de facto a hipótese é válida.

(¹) core+links, no original.

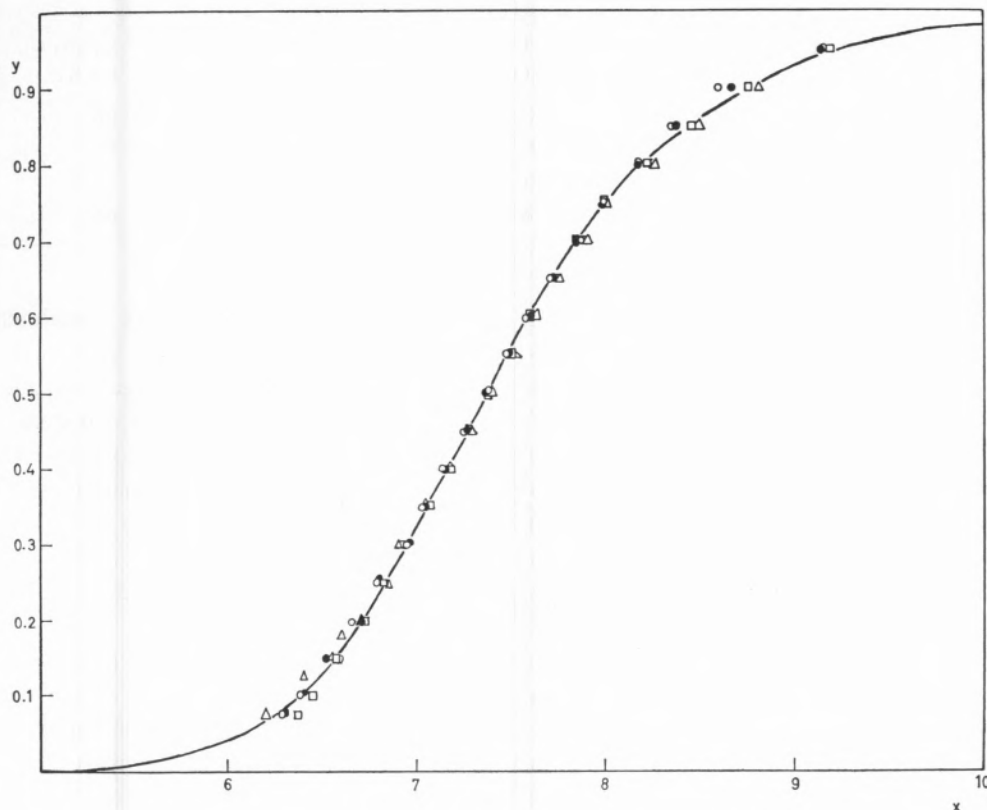


Fig. 5 — Olação do complexo $(UO_2)_2 (H_2O)_2 L$ de urânio e EDTA: pontos experimentais ($y = \bar{n}_H/2$, $x = \log B - t \log [H]$) sobrepostos na curva teórica $y = f(x)$ para um mecanismo «cerne+elos» de reacções consecutivas com constantes iguais.

o — $B = 5,00 \times 10^{-4} M$ □ — $B = 1,00 \times 10^{-3} M$
 ● — $B = 2,46 \times 10^{-3} M$ Δ — $B = 4,92 \times 10^{-3} M$

Tabela III

Constantes de equilíbrio para as reacções de vários complexos de uranilo com ácidos poliaminocarboxílicos
 $T = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ $\mu = 1,00\text{ M (KNO}_3\text{)}$

Ligando	Reacções	Constante	Valor
Ácido Metiliminodiacético (MIMDA)	$\text{UO}_2(\text{OH})\text{L}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}$	$\log \beta_{11}$	5,92
	$2 \text{UO}_2(\text{OH})\text{L}^- \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2 \text{L}_2^{2-}$	$\log K_D$	3,41
	$2 \text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{L} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2 \text{L}_2^{2-} + 2 \text{H}^+$	pK	8,43
Ácido Hidroxiethyliminodiacético (HIMDA)	$\text{UO}_2(\text{OH})\text{L}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}$	$\log \beta_{11}$	5,86
	$2 \text{UO}_2(\text{OH})\text{L}^- \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2 \text{L}_2^{2-}$	$\log K_D$	3,40
	$2 \text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{L} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2 \text{L}_2^{2-} + 2 \text{H}^+$	pK	8,32
Ácido Etilenodiamino NN'-diacético (EDDA)	$\text{UO}_2(\text{OH})\text{L}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}$	$\log \beta_{11}$	5,96
Ácido Etilenoglicol-bis-(amino-etiléter)tetracético (EGTA)	$\text{UO}_2(\text{OH})\text{HL}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{HL}^-$	$\log \beta_{11}$	5,98
	$2 \text{UO}_2(\text{OH})\text{HL}^{2-} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2 \text{H}_2\text{L}_2^{4-}$	$\log K_D$	3,48
	$2 \text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{HL}^- \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2 \text{H}_2\text{L}_2^{4-} + 2 \text{H}^+$	pK	8,48
	$2 \text{B} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B}[\text{B}(\text{OH})_2]_2^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$	pK_1	7,60
	$\text{B}[\text{B}(\text{OH})_2]_2^{2(n-1)-} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{B} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B}[\text{B}(\text{OH})_2]_n^{2n-} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$	pK_n	7,60
Ácido Etilenodiaminotetracético (EDTA)	$\text{UO}_2(\text{OH})\text{HL}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{HL}^-$	$\log \beta_{11}$	5,62
	$2 \text{UO}_2(\text{OH})\text{HL}^{2-} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2 \text{H}_2\text{L}_2^{4-}$	$\log K_D$	3,27
	$2 \text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{HL}^- \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2 \text{H}_2\text{L}_2^{4-} + 2 \text{H}^+$	pK	7,97
	$2 \text{B} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B}[\text{B}(\text{OH})_2]_2^{2-} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$	pK_1	7,38
	$\text{B}[\text{B}(\text{OH})_2]_2^{2(n-1)-} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{B} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B}[\text{B}(\text{OH})_2]_n^{2n-} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$	pK_n	7,08

Na Tabela III apresentam-se as constantes de ionização e de formação dos complexos polinucleares provenientes de reacções de olação de todos os complexos simples estudados.

Com os valores obtidos verifica-se uma relação linear entre as constantes de ionização da molécula de água do complexo ($\log \beta_{11}$ ou $\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}}$) e a última constante de ionização da complexona ($\log K_{\text{HL}}$ ou $\text{pK}_{>\text{NH}^+}$) o que é de esperar porque quanto mais elevada for a basicidade da complexona, maior será a densidade electrónica no átomo central de urânio e como a capacidade receptora deste átomo não é ilimitada diminui a sua tendência para atrair electrões dos restantes átomos doadores, dificultando a ionização da molécula de água coordenada no plano equatorial.

Os resultados obtidos neste trabalho permitem também tirar algumas conclusões sobre a estrutura dos complexos de uranilo formados com complexonas.

Assim os dados experimentais actualmente disponíveis apoiam a configuração linear para o grupo uranilo e quaisquer outros ligandos que se coordenem ao átomo de urânio só o podem fazer num plano perpendicular ao eixo do grupo $\text{O} \equiv \text{U} \equiv \text{O}^{2+}$ (plano equatorial) ou alternadamente acima e abaixo deste plano formando um polígono não plano à volta do átomo de urânio (15) o que no entanto origina repulsões intramoleculares e portanto enfraquece as ligações.

Recentemente H. T. EVANS (16) verificou, por estudos cristalográficos, que o número de coordenação 5 para o ião uranilo é tão provável como o 4 e o 6 e o autor concluiu até que para muitos complexos em que se admitia que os ligandos se coordenavam formando um hexágono não plano, o número de coordenação deve ser muito provavelmente 5. Assim o número de coordenação 6 só será possível para ligandos bidentados altamente polarizados como por exemplo carbonato, acetato,

nitrito, etc.; com os grupos mais volumosos o número de coordenação do ião uranilo diminui para 5 e até para 4 nos casos mais desfavoráveis, que parecem ser os números mais prováveis. Os nossos resultados podem ser interpretados satisfatoriamente de acordo com estas ideias admitindo a coordenação em bipirâmide pentagonal para o átomo de urânio como indicámos anteriormente. Assim muito provavelmente a coordenação pelo grupo iminodiacetato permite a ocupação por uma ou talvez duas moléculas de água no plano equatorial e a dar-se a reacção de olacção uma daquelas moléculas seria expelida em cada unidade constituinte para formar dímeros com duas pontes hidroxio; o caso dos complexos 2:1 metal/li-gando é idêntico, repetindo-se o processo em cada extremo da cadeia.

A formação do complexo do tipo $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}$ com o ligando etilenodiamino N, N' diacetato confirma também as ideias expostas pois o ligando actua como tetradentado, tendo além disso o complexo uma molécula de água coordenada no plano equatorial o que confere ao ião uranilo o número de coordenação 5. Como a espécie formada não se dimeriza isso implica que um número de coordenação superior a 5 não é possível e como não há qualquer razão para supor que os complexos com esta complexona sejam substancialmente diferentes dos obtidos com as restantes conclui-se que 5 é de facto o número de coordenação máximo no plano equatorial para os complexos formados com os ácidos poliaminocarboxílicos.

BIBLIOGRAFIA

1. Silva, J. J. R. F. da, Simões, M. L. S. e Moura, M. L., *Mem. Acad. Ciênc. Lisboa*, **11**, 31 (1967).
2. Silva, J. J. R. F. da, e Simões, M. L. S., *Talanta*, **15**, 1609 (1968).
3. Silva, J. J. R. F. da e Simões, M. L. S., Trabalho a publicar no *J. Inorg. Nucl. Chem.*
4. Stary, J. e Pásilova, J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 361 (1961).
5. Rajan, K. S. e Martell, A. E., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1927 (1964).
6. Bhat, T. R. e Krishnamurthy, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 587 (1964).
7. Silva, J. J. R. F. da, *Rev. Port. Quím.*, **7**, 230 (1965).
8. Silva, J. J. R. F. da e Simões, M. L. S., *Rev. Port. Quím.*, **7**, 137 (1965).
9. Silva, J. J. R. F. da e Simões, M. L. S., Trabalho a publicar na *Rev. Port. Quím.*
10. Schwarzenbach, G., «Advances in Inorganic and Radiochemistry», Vol. 3, Academic Press, New York, 1960.
11. Rossotti, F. e Rossotti, H., «Determination of Stability Constants», McGraw-Hill, New York, 1961, p. 375.
12. Sillén, L. G., *Acta Chem. Scand.*, **10**, 186 (1956).
13. Sillén, L. G., *Acta Chem. Scand.*, **8**, 299 (1954).
14. Sillén, L. G., *Acta Chem. Scand.*, **8**, 318 (1954).
15. «Complex Compounds of Uranium», Ed. I. I. Chernyau, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalém, 1966, p. 357-360.
16. Evans Jr., H. T., *Science*, **141**, 154 (1963).

ABSTRACT

Stability constants of 1:1 and 2:1 metal-to-ligand chelates of uranyl and several poly-aminocarboxylate ligands similar to alkiliminodiacetic acid(I), diaminoalcanetetracetic acid(II) and diamino-ethanediatic acid(III) have been determined. A linear correlation of the stability constants of the chelates with the basic strength of the ligands is verified and the exceptions discussed in terms of their structures. The heats and entropies of formation of the uranyl chelates of some polyaminocarboxylate ligands have been determined by potentiometric titrations over a wide range of temperatures. It is showed the higher affinity of uranium for oxygen rather than for nitrogen atoms and confirmed the high degree of hydration of that ion in aqueous solution. All these complexes undergo oligomerization reactions with the exception of those formed with ligands III. Constants for the hydrolysis and polymerization of the species 1:1 and 2:1 of the ligands I and II have been determined. Possible structures for these species are discussed; data seems to support an equatorial coordination number of five for the uranyl cation in these complexes.